

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/106409 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07C 303/22, 309/10 府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/07592
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 16 日 (16.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-175130 2002 年 6 月 14 日 (14.06.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石井 健二 (ISHII, Kenji) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 篠木 紀之 (SHINOKI, Noriyuki) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 荒瀬 琢也 (ARASE, Takuya) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 市原 一義 (ICHIHARA, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 萬谷 聡哉 (MANTANI, Toshiya) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 03/106409 A1

(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF WATER-SOLUBLE FLUORINE-CONTAINING VINYL ETHERS

(54) 発明の名称: 水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法

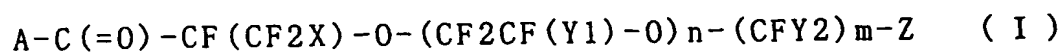
(57) Abstract: A process for producing compounds represented by the general formula (II): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Y}_1)-\text{O})_n-(\text{CFY}_2)_m-\text{Z}$ (II) [wherein Y_1 and Y_2 are each fluoro, chloro, perfluoroalkyl, or fluorochloroalkyl; Z is a hydrophilic group; n is an integer of 0 to 3; and m is an integer of 1 to 5] by subjecting 100 parts by mass of a compound represented by the general formula (I): $\text{A}-\text{C}(=\text{O})-\text{CF}(\text{CF}_2\text{X})-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Y}_1)-\text{O})_n-(\text{CFY}_2)_m-\text{Z}$ (I) [wherein A is -O-alkali metal or -O-alkaline earth metal (1/2); X is halogeno; and Y_1 , Y_2 , Z , n and m are each as defined above] to pyrolysis at a temperature of 50°C or above but below 170°C in the presence of 10 to 1000 parts by mass of a coordinating organic solvent having an ability to coordinate to an alkali metal ion or an alkaline earth metal ion.

[続葉有]

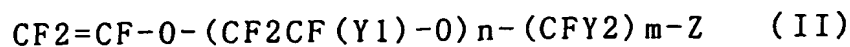


(57) 要約:

本発明は、下記式 (I)



(式中、Aは-O-アルカリ金属、又は-O-アルカリ土類金属 $1/2$ を示す。Xはハロゲン原子を示す。Y₁及びY₂はフッ素原子、塩素原子、パーフルオロアルキル基若しくはフルオロクロロアルキル基を示す。nは0～3の整数を、mは1～5の整数を示す。Zは親水基を示す。)で表される化合物100質量部を、アルカリ金属イオン若しくはアルカリ土類金属イオンに配位能を有する配位有機溶媒10～1000質量部の存在下に、50℃以上170℃未満の温度で熱分解することにより、下記式 (II)



(式中、Y₁、Y₂、Z、n及びmは上記と同じ。)で表される化合物を製造する方法に関する。

明細書

水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法

技術分野

- 5 本発明は、含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体から水溶性含フッ素ビニルエーテルを収率良く得ることができる製造方法に関する。

背景技術

- 10 末端に親水基を有する含フッ素ビニルエーテルは、そのまま又は末端の親水基をフッ素化若しくはエステル化、アミド化、イミド化により保護をしてから、他のフルオロオレフィン等と重合させ、共重合体を得るために用いることができる。

- 得られる共重合体は、塩形成性の親水基を有することができるので、イオン交換膜として食塩電解、化学センサー、分離膜、燃料電池等に利用することが検討されており、また、粉体のまま高分子超強酸触媒としての利用や、リチウム電池
15 等への利用も可能である。

- 水溶性含フッ素ビニルエーテルを得る方法として、国際公開第 98/43952 号パンフレットには、カルボキシル基が金属塩を形成してなる含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体を加熱することにより、脱炭酸させる熱分解反応が開示されている。この熱分解反応は、従来、含フッ素 2-アルコキシプロピオン
20 酸誘導体のオリゴマーを生成してしまう副反応を伴うという問題があった。

この熱分解反応の条件として、国際公開第 01/28989 号パンフレットには、金属イオンに配位能を有する触媒を含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体 100 重量部あたり 1～5 重量部用い、170～230℃で行うことが好ましいと開示されている。

- 25 しかしながら、このような条件下では、副生成物であるオリゴマーが大量に生成して収率が低下し、特に、サイズの大きい反応器を用いる大スケールの反応では、昇温降温に長時間を要することとなり、オリゴマーの生成量が更に増大するので、工業的に適用することが困難であるという問題があった。

この熱分解反応の目的生成物である水溶性含フッ素ビニルエーテルは、高沸点

2

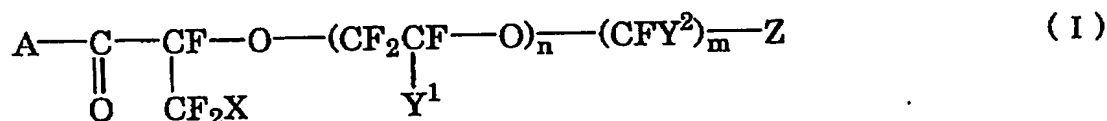
の塩であるので、精製の方法としては、蒸留等を用いることができず、再結晶が有力な方法となる。しかしながら、オリゴマーが多量に混在すると、オリゴマーには結晶性がないので水溶性含フッ素ビニルエーテルの結晶化は容易でなく、再結晶による精製が困難になるという問題があった。

5

発明の要約

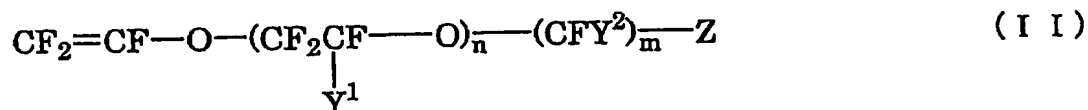
本発明の目的は、上記現状に鑑み、含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体から水溶性含フッ素ビニルエーテルを収率良く得ることができる製造方法を提供することにある。

10 本発明は、下記一般式 (I)



15 (式中、Aは $-\text{OM}^1$ 又は $-\text{OM}^{2}_{1/2}$ を示し、 M^1 はアルカリ金属を示し、 M^2 はアルカリ土類金属を示す。Xはハロゲン原子を示す。 Y^1 及び Y^2 は同一又は異なって、フッ素原子、塩素原子、パーフルオロアルキル基若しくはフルオロクロロアルキル基を示す。nは0～3の整数を示す。n個の Y^1 は同一であってもよいし、異なってもよい。mは1～5の整数を示す。m個の Y^2 は同一であ

20 ってもよいし、異なってもよい。Zは親水基を示す。)で表される含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体を、配位有機溶媒の存在下に、50℃以上、170℃未満である温度で熱分解することにより、下記一般式 (II)



25

(式中、 Y^1 、 Y^2 、Z、n及びmは上記と同じである。)で表される水溶性含フッ素ビニルエーテルを製造することよりなる水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法であって、上記配位有機溶媒は、上記 M^1 のイオン又は上記 M^2 のイオンに配位能を有するものであり、上記配位有機溶媒は、上記含フッ素 2-アルコキ

シプロピオン酸誘導体 100 質量部に対し 10～1000 質量部であることを特徴とする水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法である。

以下に本発明を詳細に説明する。

5 発明の詳細な開示

本発明の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法は、上記一般式 (I) で表される含フッ素 2-アルコキシシプロピオン酸誘導体を熱分解することよりなるものである。

- 上記一般式 (I) で表される含フッ素 2-アルコキシシプロピオン酸誘導体は、
- 10 上記一般式 (I) における A が $-OM^1$ 又は $-OM^{2}_{1/2}$ を示し、 M^1 はアルカリ金属を示し、 M^2 はアルカリ土類金属を示すものである。上記 M^1 のアルカリ金属としては特に限定されず、例えば、Li、Na、K、Cs 等が挙げられる。上記 M^2 のアルカリ土類金属としては特に限定されず、例えば、Mg、Ca 等が挙げられる。好ましくは、A は $-OM^1$ であり、 M^1 は、工業的には安価な Na で
- 15 ある。

上記一般式 (I) における X はハロゲン原子を示す。上記ハロゲン原子としては特に限定されず、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子の何れであってもよい。

- 上記一般式 (I) における Y^1 及び Y^2 は同一又は異なって、フッ素原子、塩素原子、パーフルオロアルキル基若しくはフルオロクロロアルキル基を示す。上
- 20 記パーフルオロアルキル基としては、特に限定されず、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。上記フルオロクロロアルキル基としては特に限定されず、例えば、ジフルオロクロロメチル基等が挙げられる。好ましくは、 Y^1 はトリフルオロメチル基であり、 Y^2 はフッ素原子である。

- 25 上記一般式 (I) における n は 0～3 の整数を示す。n 個の Y^1 は同一であってもよいし、異なってもよい。上記含フッ素 2-アルコキシシプロピオン酸誘導体の単位重量当たりによくの親水基を含有するためには、上記 n は、0 又は 1 であることが好ましく、0 であることがより好ましい。

上記一般式 (I) における m は 1～5 の整数を示す。m 個の Y^2 は同一であっ

てもよいし、異なっているいてもよい。上記 m が大きいほど酸としての強度は強くなるが、上記含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体の単位重量当たりの親水基の数が減少するので、上記 m は、2であることが好ましい。

上記一般式 (I) における Z は親水基を示す。上記親水基としては特に限定されず、例えば、 $-\text{COOM}^3$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}^3$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^3$ 、 $-\text{O}_2\text{PM}^3$ 、 $-\text{OP}(\text{OM}^3)_2$ 、 $-\text{O}_2\text{P}(\text{OM}^3)$ 、 $-\text{OPO}(\text{OM}^3)_2$ 、 $-\text{PO}_2(\text{OM}^3)$ 、 $-\text{PO}(\text{OM}^3)_2$ 、 $-\text{COOM}^4_{1/2}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}^4_{1/2}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^4_{1/2}$ 、 $-\text{O}_2\text{PM}^4_{1/2}$ 、 $-\text{OP}(\text{OM}^4_{1/2})_2$ 、 $-\text{O}_2\text{P}(\text{OM}^4_{1/2})$ 、 $-\text{OPO}(\text{OM}^4_{1/2})_2$ 、 $-\text{PO}_2(\text{OM}^4_{1/2})$ 、 $-\text{PO}(\text{OM}^4_{1/2})_2$ 、又は、鉱酸若しくは脂肪酸の共役塩基と塩を形成している置換アンモニオ基（置換基は 2～3 個の同一若しくは異なるアルキル基）等が挙げられる。

上記 M^3 は、アルカリ金属、水素原子又は $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数 1～4 のアルキル基を示す。アルカリ金属としては、例えば、上記 M^1 で例示したものと同一もの等が挙げられる。上記 M^4 は、アルカリ土類金属であり、アルカリ土類金属としては、例えば、上記 M^2 で例示したものと同一もの等が挙げられる。

本明細書において、上記「置換アンモニオ基」とは、窒素原子と、この窒素原子が上記一般式 (I) における $-(\text{CFY}^2)_m-$ で表される部位以外に共有結合している 2～3 個の同一又は異なるアルキル基とからなる基を意味する。

上記置換アンモニオ基としては特に限定されず、例えば、 $-\text{NR}^5\text{R}^6\text{H}$ 、 $-\text{NR}^5\text{R}^6\text{R}^7$ （ R^5 、 R^6 及び R^7 は同一又は異なって、アルキル基を示す。）等が挙げられる。上記置換アンモニオ基は、1 価又は 2 価以上の鉱酸若しくは脂肪酸の共役塩基と塩を形成している。上記鉱酸としては特に限定されず、例えば、塩酸、リン酸、硫酸、硝酸等が挙げられる。上記脂肪酸としては特に限定されず、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等が挙げられる。

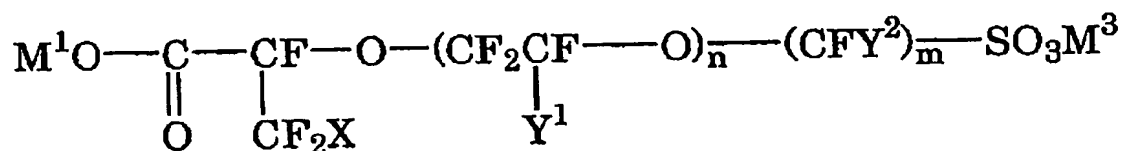
上記一般式 (I) における上記 Z としては、好ましくは、 $-\text{SO}_3\text{M}^3$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^4_{1/2}$ であり、より好ましくは、 $-\text{SO}_3\text{M}^3$ であり、更に好ましくは、 SO_3Na である。

上記一般式 (I) で表される含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体は、

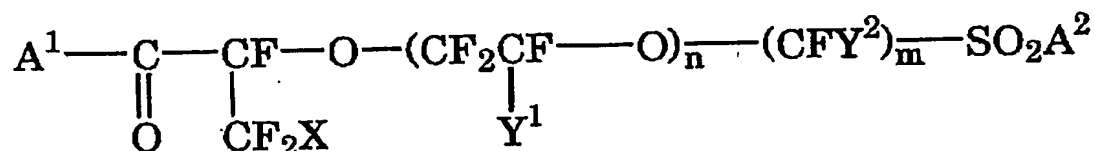
- 上記一般式 (I) において、Z は、 $-\text{SO}_3\text{M}^3$ であり、A は、 $-\text{OM}^1$ 又は $-\text{OM}^{2,1/2}$ であり、 Y^1 は、トリフルオロメチル基であり、 Y^2 は、フッ素原子であり、m は、2 であるものが好ましい。更に、上記一般式 (I) において、上記 Z は $-\text{SO}_3\text{Na}$ であり、上記 A は $-\text{ONa}$ であり、上記 X はフッ素原子であり、
- 5 上記 Y^2 はフッ素原子であり、上記 n は 0 であり、上記 m は 2 であることが好ましい。

上記一般式 (I) で表される含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体を得る方法としては特に限定されず、例えば、公知の方法等を用いることができる。上記一般式 (I) で表される含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体のうち、

- 10 例えば、下記一般式



- 15 (式中、X、 Y^1 、 Y^2 、n、m、 M^1 及び M^3 は上記と同じである。) で表される化合物は、下記一般式



20

(式中、 A^1 はアルコキシ基又はハロゲン原子を示し、 A^2 はハロゲン原子を示す。X、 Y^1 、 Y^2 、n 及び m は上記と同じである。) で表される化合物を、中和試薬を用いて中和又はケン化することにより得られる。

- 本発明の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法は、上記一般式 (I) で表される含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体を配位有機溶媒の存在下に熱分解することにより、上記一般式 (II) で表される水溶性含フッ素ビニルエーテルを製造することよりなるものである。

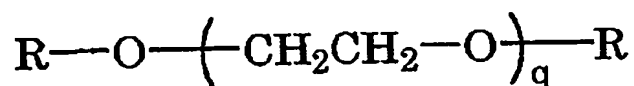
上記配位有機溶媒は、上記 M^1 のイオン又は上記 M^2 のイオンに配位能を有するものである。上記配位有機溶媒は、本発明の水溶性含フッ素ビニルエーテル製

造方法において、上記一般式（I）で表される含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体が有する M^1 のイオン又は M^2 のイオンに配位することにより、脱炭酸反応を促進する触媒作用を有する。

- 上記配位有機溶媒としては、上記 M^1 のイオン又は上記 M^2 のイオンに配位能を有するものであれば特に限定されないが、非プロトン性の有機極性溶媒からなるものであることが好ましい。上記非プロトン性の有機極性溶媒としては特に限定されず、例えば、エーテル系溶媒、スルホラン、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、テトラメチル尿素等が挙げられ、これらのなかから 1 種又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

上記エーテル系溶媒としては特に限定されず、例えば、グライム系化合物、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール、クラウンエーテル等が挙げられ、これらのなかから 1 種又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

- 上記グライム系化合物は、炭化水素系エーテル化合物であり、下記一般式で表される。



- （式中、R は $-C_pH_{2p+1}$ を示し、p は 1～5 の整数を示し、q は 1～10 の整数を示す。）

- 上記グライム系化合物としては、ジメトキシエタン、モノエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエトキシエタン等が挙げられ、これらのなかから 1 種又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

上記非プロトン性の有機極性溶媒としては、グライム系溶媒であることが好ましく、ジエチレングリコールジメチルエーテルであることがより好ましい。

上記非プロトン性の有機極性溶媒は、含水率が250ppm以下であるものが、水溶性含フッ素ビニルエーテルの収率を高める点で好ましい。上記非プロトン性の有機極性溶媒は、少なくとも熱分解を行う際に、上記範囲内の含水率を有するものであればよい。より好ましくは、含水率が250ppm以下であるジエチレングリコールジメチルエーテルである。

上記配位有機溶媒として酢酸エチル、テトラヒドロフランなどの低沸点溶媒を用いる場合、それら溶媒の沸点以上の温度で熱分解反応を行うときに、加圧反応器等の設備が必要となるが、水溶性含フッ素ビニルエーテルの精製はグライム系溶媒を用いる場合よりも容易である。

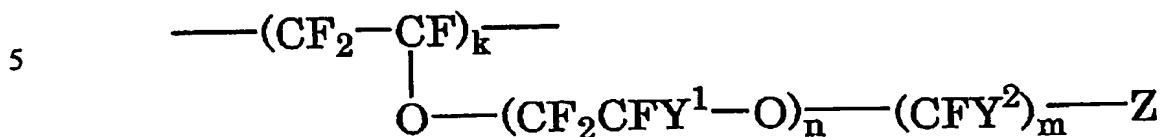
- 10 本発明において熱分解を行う際、上記配位有機溶媒そのものを分散媒とすることができ、上記配位有機溶媒とともに不活性溶媒を用いてもよい。上記不活性溶媒としては、水溶性含フッ素ビニルエーテルの収率を高めるために、脱水が容易なフルオロカーボン類が好ましい。上記フルオロカーボン類としては特に限定されず、例えば、エーテル化されていてもよいフルオロカーボン類、フルオロクロロカーボン類等が挙げられ、なかでも、パーフルオロカーボン類、パーフルオロクロロカーボン類が好ましい。上記不活性溶媒としては、1種又は2種以上を用いることができる。

- 20 上記配位有機溶媒は、上記含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体100質量部に対し10～1000質量部用いられる。上記範囲内であると、熱分解開始温度が低くなり副生物の生成を抑えることができる。10質量部未満であると、熱分解反応が遅くなったり、熱分解が不十分であるおそれがある。1000質量部を超えると、大きな反応器が必要となるので工業的に不利となる。好ましい下限は、30質量部であり、好ましい上限は、300質量部である。

- 25 本発明の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法は、上述の含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体を、上記配位有機溶媒の存在下に、50℃以上、170℃未満である温度で熱分解することにより、一般式(I I)で表される水溶性含フッ素ビニルエーテルを製造することよりなることを特徴とするものである。

本発明において熱分解を行う際、温度が170℃以上であると、大量の副生物が生成する。上記副生物としては明確ではないが、例えば、上記含フッ素2-ア

ルコキシプロピオン酸誘導体と上記水溶性含フッ素ビニルエーテルとが反応し、
又は、上記水溶性含フッ素ビニルエーテル同士が反応して生成される下記一般式



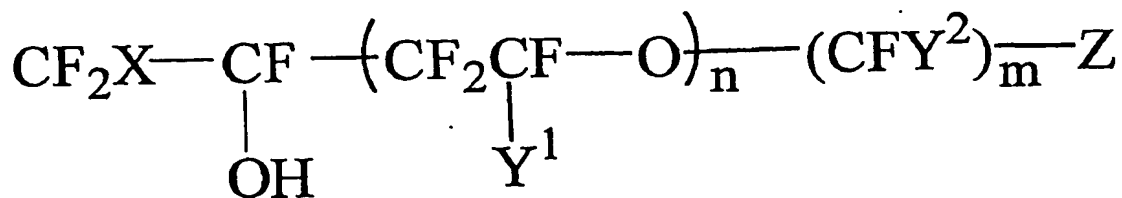
(式中、 k は2～15の整数を示し、 Y^1 、 Y^2 、 Z 、 n 及び m は上記と同じである。)で表されるオリゴマー等であると思われる。上記副生物が多くなると、
10 上記水溶性含フッ素ビニルエーテルの収率が下がる。特に、反応器のサイズが大きくなると、昇温及び降温に時間がかかるようになり、上記水溶性含フッ素ビニルエーテルが高温に曝される時間が長くなるので、副生物の生成量が更に多くなる。

また、水溶性含フッ素ビニルエーテルの精製方法としては、再結晶が有力な方法であるが、副生物には結晶性がないので、多量の副生物の存在下に水溶性含フ
15 ッ素ビニルエーテルを結晶化することは困難となる。

本発明において熱分解を行う際、温度が50℃未満であると、上記副生物の生成量を抑制することができるが、熱分解に時間がかかる、又は、熱分解が行われないおそれがある。熱分解は、50℃以上、150℃未満である温度で行うものであることが好ましい。なお、熱分解は、上記含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体、触媒及び所望により用いる不活性溶媒を充分乾燥させて水分を除去
20 してから行うことが好ましい。

本発明において熱分解の反応時間は、熱分解を行う温度によるが、反応温度に達してから10～600分間であることが好ましい。反応時間が10分間未満であると、熱分解が不十分となるおそれがある。より好ましい下限は、30分間であり、より好ましい上限は、300分間である。

本発明において、上記含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体は、含水率が0.1質量%以下であるものが好ましい。0.1質量%を超えると、含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体と水が反応して生成される下記一般式



(式中、X、Y¹、Y²、Z、n及びmは上記と同じである。) で表される化合物が副生する場合があります、水溶性含フッ素ビニルエーテルの収率が下がる傾向にある。上記含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体は、少なくとも熱分解を行う際に、上記範囲内の含水率を有するものであればよい。

本発明の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法により得られる水溶性含フッ素ビニルエーテルは、上記一般式 (I I) で表される。上記一般式 (I I) におけるY¹、Y²、Z、n及びmは、上記一般式 (I) におけるものと同じである。

本発明の方法によれば、上記配位有機溶媒を用いて、50℃以上、170℃未満である温度で熱分解することにより、副生物の生成を抑えることができるので、含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体から水溶性含フッ素ビニルエーテルを収率良く得ることができる。

得られた水溶性含フッ素ビニルエーテルは、そのまま又は末端の親水基をフッ素化若しくはエステル化、アミド化、イミド化により保護をしてから、他のフルオロオレフィン等と重合させることにより共重合体を得ることができる。

得られた共重合体は、塩形成性の親水基を有しているので、電解質膜として、イオン交換膜、隔膜等に好適に用いられ、イオン交換膜としては、例えば、食塩電解、化学センサー、分離膜、燃料電池等に利用することができる。得られた共重合体は、また、粉体のまま高分子超強酸触媒としての利用や、液体にしてリチウム電池等への利用も可能である。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

製造例 1

含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体の合成

1. 1) 6 リットルのガラスライニング製耐圧オートクレイブに、サルファン
5 (日曹金属化学社製) より新たに蒸留した SO_3 (2 リットル) を入れ、内部空間を純窒素ガスで置換パージ後、テトラフルオロエチレンを圧入したところ、直ちに発熱反応が開始したので、温度を $40 \sim 60^\circ\text{C}$ に、圧力を $0.1 \sim 0.2 \text{ MPa}$ に調節しながら反応を継続し、40 分後に生成物が 5.2 リットルまで増量し、テトラフルオロエチレンの吸収が起こらなくなったところで冷却して、反応
10 を停止した。反応物は、無色透明の液体で、蒸留によりほぼ純粋のテトラフルオロエタン β -サルトンであることがわかった。

1. 2) 6 リットルのガラスライニング製耐圧オートクレイブに 300°C で充分乾燥したフッ化カリウム 400 g を入れ、直ちに窒素気流下に密封し、次いで
15 ジエチレングリコールジメチルエーテル 1 リットルを入れ、工程 1. 1) で得たサルトン (1 リットル) を徐々に滴下した。著しい発熱反応が起こり、遊離の $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$ の生成も認められたが、ほぼ定量的に $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$ への異性化反応の完結したことが ^{19}F -NMR により確認された。

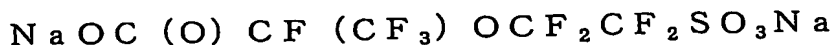
1. 3) 工程 1. 2) で用いたのと同じ反応器を用い、同条件で生成した $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$ に -10°C でヘキサフルオロプロピレンオキシド [HFPO
20] ガスを 0.2 MPa まで圧入すると、直ちに発熱反応が開始したので、 $-15 \sim -5^\circ\text{C}$ に温度調節しながら、 $0.1 \sim 0.2 \text{ MPa}$ の圧力下で 3 時間反応を継続した。その後、圧力降下速度が小さくなったので反応を中断し、残存ガスを放出した。生成物の体積は 2.7 リットルで、生成物は黄色の上相と無色の下相からなり、蒸留によると、生成物の 90 体積%は HFPO の 1 付加体である下記化
25 合物



であり、わずかに $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$ と 2 付加体の生成が認められた。

1. 4) 工程 1. 3) で得た化合物を 20 質量%水酸化ナトリウム水溶液で中和処理して、定量的に含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体として、下記

式で表される化合物



の36質量%水溶液を得た。得られた水溶液を濾過して不溶のNaFを除いた後、80℃で36時間、更に120℃で12時間乾燥させた。

5

実施例 1

攪拌器を備えた20リットルのガラス容器に、製造例1で得られた含フッ素2-
アルコキシプロピオン酸誘導体 $\text{NaOC(O)CF(CF}_3\text{)OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (6.4kg)と、ジエチレングリコールジメチルエーテル5.3kg
10 (上記含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体100質量部に対し83質量
部)とを投入した。マントルヒーターにて加熱を行ったところ、内温が100℃
に達した時点から CO_2 が発生し、その後内温が140℃に達するまで徐々に昇
温した。180分間加熱したところで CO_2 の発生が収まったため、加熱を終了
した。得られた反応液に純水6リットルを入れて溶解させ、不溶のフッ化ナトリ
15 ウムをろ過のち、残存するジエチレングリコールジメチルエーテルをクロロホル
ムで7回抽出し、水溶液を得た。

得られた水溶液を ^{19}F -NMRで測定し、水溶性含フッ素ビニルエーテル $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ の $-\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ の下線部のフッ素原
子に由来する-83.3ppm付近(CDCl_3 基準)の大きなピークと副生物
20 に由来する-78~-85ppmの多数の小さなピークとの比較を行ったところ、
〔水溶性含フッ素ビニルエーテル〕：〔副生物〕の比率は100：9であった。
また、得られた水溶液を蒸発乾固させたところ、容易に結晶化し、再結晶法によ
って精製することができた。

25 比較例 1

攪拌器及び還流冷却器を備えた20リットルのガラス容器に、製造例1で得ら
れた含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体 $\text{NaOC(O)CF(CF}_3\text{)OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 6.4kgと、不活性溶媒として $\text{C1(CF}_2\text{CFCl)}$
1) C1 17.7kgと、ジエチレングリコールジメチルエーテル240g

(上記含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体 100 質量部に対し 3 質量部) とを投入した。マントルヒーターにて加熱を行ったところ、内温が 180℃に達した時点から CO₂が発生し、還流条件下(内温 203℃)で 7 時間加熱したところで CO₂の発生が収まったため、加熱を終了した。冷却後、得られた反応液を濾過し、固形分を HCF₃CO₂で洗浄した後、得られた固形分を水に溶解させて不溶のフッ化ナトリウムをろ過し、水溶液を得た。

得られた水溶液を ¹⁹F-NMR で測定し、水溶性含フッ素ビニルエーテル CF₂=CF-OCF₂CF₂-SO₃Na の -OCF₂CF₂- の下線部のフッ素原子に由来する -83.3 ppm 付近(CDC1₃基準)の大きなピークと副生物に由来する -78~-85 ppm の多数の小さなピークとの比較を行ったところ、
[水溶性含フッ素ビニルエーテル] : [副生物] の比率は 100 : 102 であった。また、得られた水溶液を蒸発乾固させたところ、水あめ状になるだけで結晶は生じず、再結晶法によって精製することはできなかった。

15 実施例 2

還流冷却器を装備した SUS 製 500 ml オートクレーブに製造例 1 で得られた含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体 NaOC(O)CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₃Na (80 g) と、酢酸エチル 130 g (上記含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体 100 質量部に対し 163 質量部) とを投入した。
ヒーターにより 145℃まで加熱し、攪拌した。オートクレーブ内圧が 0.1 MPa 以下になるように還流冷却器から生成する CO₂を放出した。5 時間後、内圧の上昇が見られなくなったためオートクレーブを放冷し、室温付近にて内部のガスを全て放出した。反応物をろ過し、ろ液を減圧濃縮に供し、白色固体を得た。得られた固体を ¹⁹F-NMR で測定し、水溶性含フッ素ビニルエーテル CF₂=CF-OCF₂CF₂-SO₃Na が主生成物であること ([水溶性含フッ素ビニルエーテル] : [副生物] の比率は 100 : 9) を確認した。

実施例 3

SUS 316 製 300 ml オートクレーブに製造例 1 で得られた含フッ素 2-

13

アルコキシプロピオン酸誘導体 $\text{NaOC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 81 g と、テトラヒドロフラン 88 g（上記含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体 100 質量部に対し 109 質量部）とを投入した。ヒーターにより 140℃まで加熱し、3 時間攪拌した。オートクレーブ内圧は最高で 1.4 MPa まで達した。オートクレーブを放冷し、室温付近にて内部のガスを全て放出した。反応物をろ過し、ろ液を減圧濃縮に供し、白色固体を得た。得られた固体を ^{19}F -NMR で測定し、水溶性含フッ素ビニルエーテル $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ が主生成物であること（〔水溶性含フッ素ビニルエーテル〕：〔副生物〕の比率は 100：11）を確認した。

10

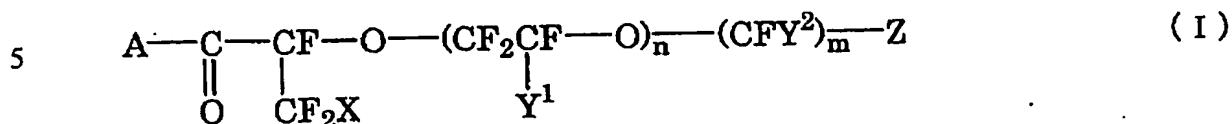
産業上の利用可能性

本発明の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法は、上述の構成を有するので、含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体から水溶性含フッ素ビニルエーテルを収率良く得ることができる。

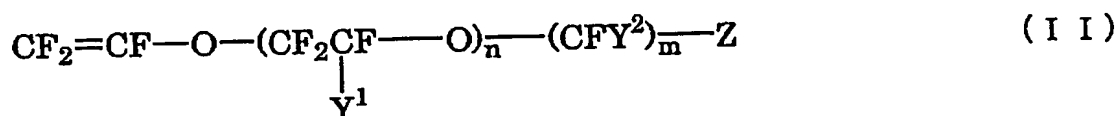
15

請求の範囲

1. 下記一般式 (I)



(式中、Aは $-\text{OM}^1$ 又は $-\text{OM}^2_{1/2}$ を示し、 M^1 はアルカリ金属を示し、 M^2 はアルカリ土類金属を示す。Xはハロゲン原子を示す。 Y^1 及び Y^2 は同一又は
 10 異なって、フッ素原子、塩素原子、パーフルオロアルキル基若しくはフルオロクロロアルキル基を示す。nは0～3の整数を示す。n個の Y^1 は同一であってもよいし、異なってもよい。mは1～5の整数を示す。m個の Y^2 は同一であってもよいし、異なってもよい。Zは親水基を示す。)で表される含フッ素
 2-アルコキシプロピオン酸誘導体を、配位有機溶媒の存在下に、50℃以上、
 15 170℃未満である温度で熱分解することにより、下記一般式 (II)



(式中、 Y^1 、 Y^2 、Z、n及びmは前記と同じである。)で表される水溶性含
 20 フッ素ビニルエーテルを製造することよりなる水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法であって、
 前記配位有機溶媒は、前記 M^1 のイオン又は前記 M^2 のイオンに配位能を有する
 ものであり、
 前記配位有機溶媒は、前記含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体100質
 25 量部に対し10～1000質量部である
 ことを特徴とする水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

2. 親水基は、 $-\text{COOM}^3$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}^3$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^3$ 、 $-\text{O}_2\text{PM}^3$ 、 $-\text{OP}(\text{OM}^3)_2$ 、 $-\text{O}_2\text{P}(\text{OM}^3)$ 、 $-\text{OPO}(\text{OM}^3)_2$ 、 $-\text{PO}_2(\text{OM}^3)$ 、

- PO (OM³)₂、—COOM⁴_{1/2}、—OSO₃M⁴_{1/2}、—SO₃M⁴_{1/2}、—O₂PM⁴_{1/2}、—OP (OM⁴_{1/2})₂、—O₂P (OM⁴_{1/2})、—OPO (OM⁴_{1/2})₂、—PO₂ (OM⁴_{1/2})、—PO (OM⁴_{1/2})₂、又は、鉱酸若しくは脂肪酸の共役塩基と塩を形成している置換アンモニオ基（置換基は2～3個の同一若しくは異なるアルキル基）であり、M³は、アルカリ金属、水素原子又はN R¹R²R³R⁴を示し、R¹、R²、R³及びR⁴は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を示し、M⁴は、アルカリ土類金属を示す請求の範囲第1項記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。
- 5 3. 熱分解は、50℃以上、150℃未満である温度で行うものである請求の範囲第1又は2項記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。
4. 配位有機溶媒は、含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体100質量部に対し30～300質量部である請求の範囲第1、2又は3項記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。
- 15 5. 配位有機溶媒は、非プロトン性の有機極性溶媒からなるものである請求の範囲第1、2、3又は4項記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。
- 20 6. 非プロトン性の有機極性溶媒は、エーテル系溶媒、スルホラン、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル及び／又はテトラメチル尿素である請求の範囲第5項記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。
- 25 7. エーテル系溶媒は、グライム系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール及び／又はクラウンエーテルである請求の範囲第6項記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。
8. グライム系溶媒は、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、モノエチレン

グリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル及び／又はジエチレングリコールモノエチルエーテルである請求の範囲第7項記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

5 5. 製造方法。

9. 非プロトン性の有機極性溶媒は、グライム系溶媒である請求の範囲第5項記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

10 10. 非プロトン性の有機極性溶媒は、含水率が250ppm以下のものである請求の範囲第5、6、7、8又は9項記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

11. 非プロトン性の有機極性溶媒は、ジエチレングリコールジメチルエーテルである請求の範囲第5項記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

12. ジエチレングリコールジメチルエーテルは、含水率が250ppm以下のものである請求の範囲第11項記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

13. 一般式(I)で表される含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体は、含水率が0.1質量%以下である請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11又は12項記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

14. nは、0又は1である請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13項記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

15. Zは、 $-\text{SO}_3\text{M}^3$ 又は $-\text{SO}_3\text{M}^4_{1/2}$ である請求の範囲第2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13又は14項記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

16. Zは、 $-\text{SO}_3\text{M}^3$ であり、Aは、 $-\text{OM}^1$ 又は $-\text{OM}^2_{1/2}$ であり、 Y^1 は、トリフルオロメチル基であり、 Y^2 は、フッ素原子であり、mは、2である請求の範囲第2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14
5 又は15項記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

17. nは、0である請求の範囲第16項記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C303/22, 309/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C303/22, 309/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/28989 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.), 26 April, 2001 (26.04.01), & EP 1225167 A1	1-17
Y	EP 41738 A1 (THE DOW CHEMICAL CO.), 16 December, 1981 (16.12.81), & JP 57-28024 A & US 4358412 A	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 October, 2003 (07.10.03)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2003 (28.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C303/22, 309/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C303/22, 309/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CASREACT (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 01/28989 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD) 2001.04.26 & EP 1225167 A1	1-17
Y	EP 41738 A1 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 1981.12.16 & JP 57-28024 A & US 4358412 A	1-17

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.10.03

国際調査報告の発送日

28.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

穴吹 智子

4H

8413

電話番号 03-3581-1101 内線 3443